WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08G 73/02

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/20879

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

12. Juni 1997 (12.06.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

(22) Internationales Anmeldedatum:

PCT/EP96/05250

(28.11.96)

28. November 1996

Schriesheim (DE).

WEISER, Jürgen [DE/DE]; Panoramastrasse 39, D-69198

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT;

D-67056 Ludwigshafen (DE).

(30) Prioritätsdaten:

195 44 739.5

1. December 1995 (01.12.95) DE (81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, MK, US, europäisches Patent (AT. BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MOHR, Jürgen [DE/DE]; Hochgewanne 48, D-67269 Grünstadt (DE). MAHR, Norbent [DE/DE]; Am Fügenberg 13, D-67065 Ludwigshafen (DE). FUNHOFF, Angelika [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 55, D-68165 Mannheim (DE). LEININGER, Hartmut [DE/DE]; Kaiserstuhl 10, D-67434 Neustadt (DE). MALLM, Heike [DE/DE]; Am Guten Brunnen 4, D-67251 Freinsheim (DE). MEIXNER, Hubert [DE/DE]; Edigheimer Strasse 45, D-67069 Ludwigshafen (DE). OPPENLÄNDER, Knut [DE/DE]; Otto-Dill-Strasse 23, D-67061 Ludwigshafen (DE). SCHERR, Günter [DE/DE]; An der Mittagsweide 17, D-67065 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF HYDROXYALKYLATED POLYETHYLENEIMINES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OXALKYLIERTEN POLYETHYLENIMINEN

(57) Abstract

The invention relates to a process for the preparation of hydroxyalkylated polyethyleneimines by hydroxyalkylation of polyethyleneimines in one or two procedural stages to form reaction products which contain 1 to 200 mol alkylene oxide groups per NH group in the polyethyleneimine. In the one-stage process, there are anhydrous polyethyleneimines and 1 to 20 mol %, in relation to the polyethyleneimines, of at least one anhydrous base, or aqueous solutions of said substances are dehydrated and after removing all the water are reacted at temperatures above 135-150 °C with at least one alkylene oxide. Alternatively, in the two-stage process, in the first stage polyethyleneimine is reacted at temperatures of from 80 to 100 °C with 0.7 to 0.9 mol, in relation to a mol NH group in the polymerisate, of at least one alkylene oxide in an aqueous solution, and in the second stage the reaction product obtained in the first step is reacted in the presence of 1 to 20 mol %, in relation to polyethyleneimine, of an alkaline catalyst in the absence of water at temperatures of from 120 to 150 °C with at least one alkylene oxide to form hydroxyalkylated polyethyleneimines which contain 1 to 200 mol of alkylene oxide groups per NH group in the polyethyleneimine. The consequent alkoxylated products are only slightly coloured.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von oxalkylierten Polyethyleniminen durch Oxalkylierung von Polyethyleniminen in einer oder zwei Verfahrensstufen zu Reaktionsprodukten, die 1 bis 200 Mol Alkylenoxidgruppen pro NH-Gruppe im Polyethylenimin enthalten, wobei man bei einstufiger Verfahrensführung wasserfreie Polyethylenimine und 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Polyethylenimine, mindestens einer wasserfreien Base vorlegt oder wäßrige Lösungen dieser Stoffe trocknet und nach dem Entfernen des gesamten Wassers bei Temperaturen von mehr als 135 bis 150 °C mit mindestens einem Alkylenoxid reagieren läßt oder bei zweistufiger Verfahrensführung in der ersten Verfahrensstufe Polyethylenimin bei Temperaturen von 80 bis 100 °C mit 0,7 bis 0,9 Mol, bezogen auf ein Mol NH-Gruppen im Polymerisat, mindestens eines Alkylenoxids in wäßriger Lösung umsetzt, und in der zweiten Verfahrensstufe das in der ersten Verfahrensstufe erhaltene Reaktionsprodukt in Gegenwart von 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Polyethylenimin, eines alkalischen Katalysators in Abwesenheit von Wasser bei Temperaturen von 120 bis 150 °C mit mindestens einem Alkylenoxid zu oxalkylierten Polyethyleniminen reagieren läßt, die 1 bis 200 Mol Alkylenoxidgruppen pro NH-Gruppe im Polyethylenimin enthalten. Die so erhältlichen Alkoxylierungsprodukte sind nur gering gefärbt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PI.	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
ВJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumānien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CC	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Słowakci
C1	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	T.J	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Victnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von oxalkylierten Polyethyleniminen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von oxalkylierten Polyethyleniminen durch Oxalkylierung von Polyethylenimin in einer oder zwei Verfahrensstufen zu Reaktionsprodukten, die 1 bis 200 Mol Alkylenoxidgruppen pro NH-Gruppe im 10 Polyethylenimin enthalten.

Aus der DE-B-22 27 546 ist die Verwendung von oxalkylierten Polyalkyleniminen zur Entwässerung von Rohölen bekannt. Die oxalkylierten Polyalkylenimine werden nach einem zweistufigen Verfahren 15 hergestellt, bei dem man in der ersten Stufe auf ein Polyalkylenpolyamin in Gegenwart von Wasser 1 Mol eines Alkylenoxids, bezogen auf 1 Mol NH-Gruppen im Polyethylenimin, unter Bildung von Hydroxyalkylgruppen einwirken läßt. In der zweiten Verfahrensstufe wird zunächst Wasser aus dem Reaktionsgemisch 20 entfernt, ein alkalischer Katalysator zugesetzt, Alkylenoxid aufgepreßt und die Reaktion bei Temperaturen zwischen 125 und 135°C durchgeführt. Pro NH-Gruppe lagert man 10 bis 300 Alkylenoxid-Einheiten an. Die Oxalkylierung kann jedoch auch einstufig durchgeführt werden, indem man in Gegenwart von wasserhaltigen oder 25 wasserfreien alkalischen Katalysatoren Alkylenoxid aufpreßt und bei Temperaturen zwischen 125 und 135°C mit Polyethyleniminen reagieren läßt.

Aus der EP-B 0112 593 sind Waschmittelformulierungen bekannt, die 30 ethoxylierte Amine enthalten. Die Herstellung der oxalkylierten Amine erfolgt dabei ebenfalls in zwei Stufen, wobei man in der ersten Stufe durch Einwirkung von Ethylenoxid ein hydroxyethyliertes Polyethylenimin und in der zweiten Stufe durch weitere Addition von Ethylenimin bei Temperaturen von 130 bis 140°C unter 35 Atmosphärendruck die erforderliche Menge an Ethylenoxid anlagert. Der Ethoxylierungsgrad beträgt beispielsweise 15 bis 42.

Die oben beschriebenen oxalkylierten Polyalkylenimine weisen meist stärkere Verfärbungen auf. Der vorliegenden Erfindung liegt 40 daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von oxalkylierten Polyaminen zur Verfügung zu stellen, wobei man Reaktionsprodukte erhält, die nicht so intensiv gefärbt sind wie die nach den bekannten Verfahren erhältlichen Oxalkylierungsprodukte.

2

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, mit einem Verfahren zur Herstellung von oxalkylierten Polyethyleniminen durch Oxalkylierung von Polyethyleniminen in einer oder zwei Verfahrensstufen zu Reaktionsprodukten, die 1 bis 200 Mol Alkylenoxidgruppen pro 5 NH-Gruppe im Polyethylenimin enthalten, wenn man

- bei einstufiger Verfahrensführung wasserfreie Polyethylenimine und 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Polyethylenimine, mindestens einer wasserfreien Base vorlegt oder wäßrige Lösungen dieser Stoffe trocknet und nach dem Entfernen des gesamten Wassers bei Temperaturen von mehr als 135 bis 150°C mit mindestens einem Alkylenoxid reagieren läßt oder
- bei zweistufiger Verfahrensführung in der ersten Verfahrensstufe Polyethylenimin bei Temperaturen von 80 bis 100°C mit
 0,7 bis 0,9 Mol, bezogen auf ein Mol NH-Gruppen im Polymerisat, mindestens eines Alkylenoxids in wäßriger Lösung umsetzt, und in der zweiten Verfahrensstufe das in der ersten
 Verfahrensstufe erhaltene Reaktionsprodukt in Gegenwart von 1
 bis 20 Mol-%, bezogen auf Polyethylenimin, eines alkalischen
 Katalysators in Abwesenheit von Wasser bei Temperaturen von
 120 bis 150°C mit mindestens einem Alkylenoxid zu oxylkylierten Polyethyleniminen reagieren läßt, die 1 bis 200 Mol
 Alkylenoxidgruppen pro NH-Gruppe im Polyethylenimin enthalten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Polyethylenimine mit einer mittleren Molmasse Mw von beispielsweise 250 bis 2 Millionen, vorzugsweise 580 bis 10 000 eingesetzt. Solche Polymere 30 werden durch Polymerisieren von Ethylenimin in wäßrigem Medium in Gegenwart von sauren Katalysatoren hergestellt. Als saure Katalysatoren kommen beispielsweise Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure sowie organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure 35 und Propionsäure, Amidosulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und Benzolsulfonsäure, Natriumhydrogensulfat, Kaliumhydrogensulfat, Additionsprodukte von Schwefelsäure an Ethylendiamin und Additionsprodukte von Kohlendioxid an Ethylendiamin in Betracht. Außerdem eignen sich Alkylierungsmittel, wie Methylchlorid, Ethyl-40 chlorid, Propylchlorid, Laurylchorid und Benzylchlorid, sowie Lewissäuren wie Bortrifluorid. Die Menge an sauren Katalysatoren, bezogen auf Ethylenimin, beträgt beispielsweise weniger als 1 Gew.-% und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-%. Besonders bevorzugt wird Polyethylenimin mit mittleren 45 Molmassen von 600 bis 6000 einer Alkoxylierung unterworfen.

3

In der ersten Verfahrensstufe wird eine wäßrige Lösung von Polyethylenimin, die beispielsweise eine Konzentration von Polyethylenimin von 50 bis 95 Gew.-% haben kann, mit einem Alkylenoxid bei Temperaturen von 80 bis 100°C umgesetzt. Erfindungsgemäß wird hierbei Polyethylenimin mit 0,7 bis 0,9, vorzugsweise 0,75 bis 0,85 Mol, bezogen auf 1 Mol NH-Gruppen im Polyethylenimin, mindestens eines Alkylenoxids umgesetzt. Die Reaktion erfolgt üblicherweise unter Normaldruck, kann jedoch auch in einem Autoklaven bei Drücken bis zu 20 bar durchgeführt werden. Als

10 Alkylenoxide kommen beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid oder deren Mischungen eingesetzt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Ethylenoxid.

- 15 Wenn man das oben angegebene Verhältnis von 0,7 bis 0,9 Mol Alkylenoxid pro Mol NH-Gruppen im Polyethylenimin einhält, erhält man in der ersten Verfahrensstufe im Gegensatz zum Stand der Technik, bei dem das genannte Verhältnis 1:1 beträgt, farblose Produkte. In der zweiten Verfahrensstufe erfolgt die weitere
- 20 Oxalkylierung der in der ersten Verfahrensstufe erhaltenen Umsetzungsprodukte. Hierbei kann man so vorgehen, daß man zunächst die in der ersten Verfahrensstufe erhaltene Reaktionsmischung zur Trockne eindampft und dann einen alkalischen Katalysator zufügt oder man gibt zu der in der ersten Reaktionsstufe erhaltenen
- 25 wäßrigen Reaktionsmischung einen alkalischen Katalysator und entfernt dann das Wasser, z.B. durch Destillieren unter vermindertem Druck oder mit Hilfe einer azeotropen Destillation, indem man beispielsweise ein Schleppmittel wie Benzol, Toluol oder Xylol zusetzt und das Wasser azeotrop entfernt. Das zugesetzte Schlepp-
- 30 mittel wird anschließend abdestilliert. Als Katalysator für die Alkoxylierung in der zweiten Stufe kommen die üblicherweise verwendeten alkalisch wirkenden Verbindungen in Betracht, beispielsweise Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Alkalimetallalkoholate wie Natrium- oder Kaliummethanolat,
- 35 Kaliumethanolat, Kaliumisopropylat und Kaliumtertiärbutylat. Anstelle der Kaliumsalze kann man auch die entsprechenden Natriumalkoholate einsetzen. Außerdem eignen sich Natriumhydrid und Hydrotalcit, der gegebenenfalls modifiziert sein kann, als Katalysator. Die Menge an alkalischem Katalysator beträgt beispiels-
- 40 weise 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 Mol-%, bezogen auf das eingesetzte Polyethylenimin.

Die Oxalkylierung in der zweiten Verfahrensstufe wird bei Temperaturen von 120 bis 150, vorzugsweise bei Temperaturen in dem 45 Bereich von 125 bis 145°C durchgeführt. Die Reaktion kann unter Atmosphärendruck oder vorzugsweise unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Sie erfolgt vorzugsweise in einem mit einem Rührer

ausgestatteten Autoklaven bei Drücken von 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 bar. Die Menge an Alkylenoxid, die man in der zweiten Stufe einsetzt, wird so eingestellt, daß oxalkylierte Polyethylenimine entstehen, die 1 bis 200 Mol Alkylenoxidgruppen pro NH-Gruppe im Polyethylenimin enthalten. Vorzugsweise enthalten die in der zweiten Verfahrensstufe entstehenden oxalkylierten Polyethylenimine 1 bis 20 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol pro NH-Gruppe im Polyethylenimin addiert. Für die meisten praktischen Anwendungen werden in der zweiten Verfahrensstufe solche Mengen an Alkylenoxiden addiert, das oxalkylierte Polyethylenimine resultieren, die 4 bis 15 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid addiert enthalten.

Die Oxethylierung in der ersten Verfahrensstufe ist beispiels-15 weise innerhalb von etwa 4 bis 8 Stunden beendet. In der zweiten Verfahrensstufe beträgt die Dauer der Umsetzung beispielsweise 3 bis 15 Stunden und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 5 bis 12 Stunden.

20 Die Oxalkylierung kann mit Vorteil auch einstufig durchgeführt werden. Die Einsatzstoffe - Polyethylenimine, Alkylenoxide und basische Katalysatoren - die bei der zweistufigen Verfahrensführung beschrieben worden sind, werden auch bei der einstufigen Verfahrensführung eingesetzt. Die Polyethylenimine und Basen werden beispielsweise in wasserfreier Form direkt der Oxalkylierung unterworfen. Falls wäßrige Lösungen von Polyethyleniminen oder der Basen als Ausgangsstoffe vorliegen, ist es erforderlich, zunächst das Wasser vollständig aus der Stoffmischung abzudestillieren. Man kann das Wasser unter Normaldruck oder unter vermindertem Druck aus der wäßrigen Mischung von Polyethylenimin und Base abdestillieren.

Eine schonende Methode für die Entfernung des Wassers aus einer wäßrigen Mischung von Polyethylenimin und einer Base besteht 35 darin, daß man ein Schleppmittel wie Toluol. Ethylbenzol oder Xylol zusetzt und das Wasser unter vermindertem Druck oder unter Atmosphärendruck azeotrop abdestilliert. Sobald das Wasser aus dem System entfernt ist, destilliert man das jeweils verwendete Schleppmittel ab. Danach erfolgt die Oxalkylierung, die erfindungsgemäß bei Temperaturen oberhalb von 135 bis 150°C und in Gegenwart von vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 4 bis 12 Mol-%, bezogen auf Polyethylenimin, durchgeführt wird. Die Reaktionsdauer beträgt beispielsweise 8 bis 12 Stunden.

45 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man oxalkylierte Polyethylenimine, die gegenüber den bekannten Produkten eine hellere Farbe aufweisen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

5

erhaltenen oxalkylierten Polyethylenimine werden beispielsweise als Erdőlemulsionsspalter verwendet.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gew.-%.

5 Beispiel 1

2390 g einer 55%igen wäßrigen Lösung von Polyethylenimin der mittleren Molmasse Mw von 5000 (entsprechen 30,5 Mol NH-Gruppen)

10 werden in einem 20 Liter fassenden, mit einem Rührer versehenen Autoklaven aus Edelstahl vorgelegt. Der Reaktor wird verschlossen und anschließend mit Stickstoff gespült. Die wäßrige Polymerlösung wird auf eine Temperatur von 90°C erwärmt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, dosiert man 1080 g (24,5 Mol) Ethylentoxid im Verlauf von 5 bis 6 Stunden bei einem maximalen Druck von 5 bar zu. Sobald die angegebene Menge zugegeben ist und der Druck

- 5 bar zu. Sobald die angegebene Menge zugegeben ist und der Druck konstant bleibt, hält man das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 90°C, kühlt es dann auf 50°C ab und entspannt.
- 20 Das in der ersten Verfahrensstufe erhaltene Reaktionsgemisch wird mit 150 g einer 50%igen wäßrigen KOH-Lösung versetzt. Um das gesamte Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wird der Druck im Autoklaven auf 20 mbar erniedrigt und das Reaktionsgemisch langsam auf eine Temperatur von 130°C erwärmt. Diese
- 25 Temperatur wird 6 Stunden eingehalten. Danach wird das Vakuum durch Einleiten von Stickstoff aufgehoben. Im Verlauf von 10 Stunden gibt man dann 15060 g (342 Mol) Ethylenoxid zu, wobei der Druck maximal 5 bar beträgt. Sobald das Ethylenoxid zudosiert und der Druck konstant bleibt, wird das Reaktionsgemisch noch
- 30 2 Stunden bei 130°C gerührt. Um flüchtige Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wird der Druck im Autoklaven 2 Stunden in dem Bereich von 20 bis 50 mbar gehalten. Danach kühlt man den Reaktorinhalt auf Raumtemperatur ab, hebt das Vakuum durch Einleiten von Stickstoff auf und entleert den
- 35 Reaktor. Man erhält 17500 g eines gelb- bis bernsteinfarben und transparent erscheinenden Reaktionsprodukts.

Beispiel 2

- 40 2390 g einer 55%igen wäßrigen Lösung von Polyethylenimin der mittleren Molmasse M von 5000 (entsprechend 30,5 mol NH-Gruppen) und die in der Tabelle angegebenen Mengen an 50 %iger wäßriger Kalilauge werden in einem 20 Liter fassenden, mit einem Rührer versehenen Autoklaven aus Edelstahl vorgelegt. Um das gesamte
- 45 Wasser zu entfernen, erniedrigt man den Druck im Autoklaven auf 20 mbar, erwärmt den Autoklaveninhalt langsam auf 100°C und hält das Reaktionsgemisch 6 Stunden bei diesen Bedingungen. Danach

6

wird das Vakuum mit Stickstoff aufgehoben, der Reaktorinhalt auf die in der Tabelle angegebenen Temperaturen erhitzt und jeweils 16140 g (367 mol) Ethylenoxid innerhalb von 10 Stunden bei maximal 5 bar unter den in der Tabelle genannten Temperaturen zudosiert. Nachdem das Ethylenoxid zugegeben ist und der Druck im Reaktor konstant bleibt, wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei der angegebenen Temperatur gerührt, danach langsam entspannt und auf 80°C abgekühlt. Um flüchtige Anteile aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wird der Druck im Reaktor auf 20 bis 50 mbar 10 eingestellt und das Reaktionsgemisch 2 Stunden unter diesen Bedingungen gerührt. Danach wird der Reaktorinhalt auf Raumtemperatur abgekühlt, bis zum Druckausgleich mit der Atmosphäre Stickstoff in den Reaktor geleitet und der Reaktor entleert. Man erhält ca. 17500 g eines oxethylierten Polyethylenimins mit den 15 in der Tabelle angegebenen Farbzahlen. Die Jod-Farbzahl wurde in

Tabelle

10%iger wäßriger Lösung bestimmt.

150

20	Beispiel	50%i	ge KOH	Reaktions- temperatur	Jod-Farbzahl der oxalky- lierten Poly-
		[g]	[Mol-%]	[°C]	ethylenimine
25	1	150	4,4	140	4,4
	2	450	13,2	140	0,1
	Vergl.Bsp.				

4,4

125

31,1

30

35

40

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von oxalkylierten Polyethyleniminen durch Oxalkylierung von Polyethyleniminen in einer oder zwei Verfahrensstufen zu Reaktionsprodukten, die 1 bis 200 Mol Alkylenoxidgruppen pro NH-Gruppe im Polyethylenimin enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man
- bei einstufiger Verfahrensführung wasserfreie Polyethylenimine und 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Polyethylenimine, mindestens einer wasserfreien Base vorlegt oder wäßrige Lösungen dieser Stoffe trocknet und nach dem Entfernen des gesamten Wassers bei Temperaturen von mehr als 135 bis 150°C mit mindestens einem Alkylenoxid reagieren läßt oder
- bei zweistufiger Verfahrensführung in der ersten Verfahrensstufe Polyethylenimin bei Temperaturen von 80
 20 bis 100°C mit 0,7 bis 0,9 Mol, bezogen auf ein Mol NH-Gruppen im Polymerisat, mindestens eines Alkylenoxids in wäßriger Lösung umsetzt, und in der zweiten Verfahrensstufe das in der ersten Verfahrensstufe erhaltene Reaktionsprodukt in Gegenwart von 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Polyethylenimin, eines alkalischen Katalysators in Abwesenheit von Wasser bei Temperaturen von 120 bis 150°C mit mindestens einem Alkylenoxid zu oxalkylierten Polyethyleniminen reagieren läßt, die 1 bis 200 Mol Alkylenoxidgruppen pro NH-Gruppe im Polyethylenimin enthalten.

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylenoxide Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Mischungen einsetzt.
- 35 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei zweistufiger Verfahrensführung in der ersten Verfahrensstufe pro Mol NH-Gruppen im Polymethylenimin 0,75 bis 0,85 Mol mindestens eines Alkylenoxids einsetzt.
- 40 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bei zweistufiger Verfahrensführung die Umsetzung in der zweiten Verfahrensstufe bei Temperaturen in dem Bereich von 125 bis 145°C durchführt.

8

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die entstehenden oxalkylierten Polyethylenimine 1 bis 20 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol NH-Gruppe im Polyethylenimin addiert enthalten.

5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die entstehenden oxalkylierten Polyethylenimine 4 bis 15 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid addiert enthalten.

10

- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man 2 bis 15 Mol-%, bezogen auf Polyethylenimin, mindestens einer Base als Katalysator einsetzt.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxalkylierung bei einstufiger Verfahrensführung in dem Temperaturbereich von 140 bis 150°C durchführt.

20

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern :al Application No PCT/EP 96/05250

A. CLASSI	FICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6	C08G73/02		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classif	lication and IPC	
	SEARCHED	4.13	
Minimum de IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification COSG	ion symbols)	
0			
Documentat	uon searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields s	carched
200 amina			
Electronic d	late base consulted during the international search (name of data base	se and, where practical, search terms used)	
}			
{			
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages	Relevant to claim No.
Category	Clearon of document, with indication, where appropriate, of the r		
Υ	US,A,3 313 736 (W.J. DICKSON) 11	April	1
, ·	1967		
	see column 3, line 65 - column 4,	, line 59	
Y	US,A,5 445 765 (ELFERS GUENTHER	ET AL) 29	1
	August 1995		
	see example 1		
Υ	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN		1
	vol. 011, no. 361 (C-459) 25 Nove	ember 1987	
	& JP,A,62 131 020 (NIPPON OIL & I LTD) 13 June 1987	TAIS LU	
	see abstract		
1.	CD A 1 070 202 (DAVED) 0 Ave	1064	
A	GB,A,1 078 303 (BAYER) 9 August 3	1904	
		-/ 	
<u> </u>		Return from to man bear and to and	In appex
X Fun	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	ii diica.
* Special ca	ategories of ated documents:	"T" later document published after the int or priority date and not in conflict w	ernational filing date
'A' docum	nent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	cited to understand the principle or the invention	heory underlying the
	document but published on or after the international	"X" document of particular relevance; the cannot be considered movel or canno	daimed invention t be considered to
'L' docum	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the de	ocument is taken alone
CILETO	or other special reason (as specified) then or other special reason (as specified) then referring to an oral disclosure, use, exhibition or	document is combined with one or n	note other such docu-
other	means	ments, such combination being obvious in the arc.	ous to a person skilled
	ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	'&' document member of the same paten	
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	
1	4 March 1997	2 6. 03	3, 97
		Authorized officer	
; vame and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Vanionizes suited	
	NI 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni.	LEROY, A	
ì	Fax: (+ 31-70) 340-3016		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten sal Application No PCT/EP 96/05250

		PCT/EP 96	7 03230
C.(Continua	igon) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8714, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 87-097838 & JP,A,62 045 693 (NIPPON KOKAN KK) 27 February 1987 see abstract		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 528 (C-1001) 29 October 1992 & JP,A,04 198 103 (NIPPON OIL & FATS CO LTD;OTHERS: 01) 17 July 1992 see abstract		
			·

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inte snal Application No
PCT/EP 96/05250

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3313736 A	11-04-67	NONE	
US 5445765 A	29-08-95	DE 4136661 A CA 2082287 A DE 59204911 D EP 0541018 A JP 5305204 A	13-05-93 08-05-93 15-02-96 12-05-93 19-11-93
GB 1078303 A		BE 650632 A CH 468511 B CH 811064 A DE 1284932 B FR 1401028 A NL 6407663 A	16-11-64 01-10-65 18-01-65

Form PCT.ISA:210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten tales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05250

A. KLASS	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08G73/02		
••••	0000.0,02		
Nach der (r	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen K	Jassiikabon und der IPK	
	ERCHIERTE GEBIETE		
	rter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb	oole)	
IPK 6	C08G		
Recherchier	rte aber nicht zum Mindestprufstoff gehörende Veröffentlichungen, s	oweit diese unter die recherchierten Gebiet	e fallen
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (S	Name der Datenhank und evu, verwendere	: Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angal	he der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Υ	US.A,3 313 736 (W.J. DICKSON) 11.	. April	1
	siehe Spalte 3, Zeile 65 - Spalte 59	e 4, Zeile	
Y	US,A,5 445 765 (ELFERS GUENTHER	ET AL)	1
	29. August 1995 siehe Beispiel 1		
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN		1
	vol. 011, no. 361 (C-459) 25. Nov	vember	
	1987 & JP,A,62 131 020 (NIPPON OIL & F	באדכ רח	
	LTD) 13. Juni 1987	TAIS CO	
	siehe Zusammenfassung		
Α	GB,A,1 078 303 (BAYER) 9. August	1964	
		-/- -	
		'	
X Weil	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siche Anhang Patentfamulie	
1	: Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : fentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,	T Spätere Veröffentlichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veröffenthe	ht worden ist und mit der
aber n	nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht kollidiert, sondern r Erfindung zugrundeliegenden Prinzip	i oder der ihr zugrundeliegenden
Anme	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen ildedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bede	utung die beanspruchte Erfindung
schein	entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhaft er- ien zu lassen, oder durch die das Verössenlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser Veröffent erfinderischer Tätigkeit beruhend betr	achtet werden
soll oc	en im Recherchenbencht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt)	kann nicht als auf erfinderischer Tätig	keit berühend hetrachtet
'O' Veröff	icintry entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, kenutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	werden, wenn die Veröffentlichung m Veröffentlichungen dieser Kategone is diese Verbindung für einen Fachmann	n Verbindung gebracht wird und
'P' Veröffe	antichum, die een dam internationalen Amerikabet met anab	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselh	
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	
1	4. März 1997	2 6. 03. 9	7
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.	LEROY, A	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter hales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05250

		90/03230
	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	Betr. Anspruch Nr.
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8714, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 87-097838 & JP,A,62 045 693 (NIPPON KOKAN KK) 27. Februar 1987 siehe Zusammenfassung	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 528 (C-1001) 29. Oktober 1992 & JP,A,04 198 103 (NIPPON OIL & FATS CO LTD;OTHERS: 01) 17. Juli 1992 siehe Zusammenfassung	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intes nales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05250

Im Recherchenbericht ingeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3313736 A	11-04-67	KEINE	
US 5445765 A	29-08-95	DE 4136661 A CA 2082287 A DE 59204911 D EP 0541018 A JP 5305204 A	13-05-93 08-05-93 15-02-96 12-05-93 19-11-93
GB 1078303 A		BE 650632 A CH 468511 B CH 811064 A DE 1284932 B FR 1401028 A NL 6407663 A	16-11-64 01-10-65 18-01-65